

氏名	なか 中	やま 山	たけ 武	のり 典
授与学位	工学博士			
学位授与年月日	昭和57年3月25日			
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第1項			
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻			
学位論文題目	304ステンレス鋼の応力腐食割れ機構に関する研究			
指導教官	東北大学教授 末高 洽			
論文審査委員	東北大学教授	末高 洽	東北大学教授	辛島 誠一
	東北大学教授	須藤 一	東北大学助教授	高野 道典

## 論 文 内 容 要 旨

### 第1章 序 論

304ステンレス鋼は、耐食性、加工性、溶接性などが優れていることから化学工業などの装置材料として広く用いられているが、応力腐食割れ(SCC)を起こし易いという最大の欠点があり、とりわけ、塩化物の存在する実環境でSCC事故を最も多く発生させてきた。それ故、従来より同鋼の塩化物SCCに関しては莫大なる研究が行なわれ、種々の防止対策が講じられてきたが、現在に至ってもSCC問題は解決されていない。その理由の一つは、SCC機構が十分解明されていないためである。

同鋼の塩化物SCCの割れ形態は通常粒内割れであることから、粒内SCCに関しては、マルテンサイト溶解説、トンネル腐食説、皮膜被壊説、水素脆化説など多くのモデルが提出されているが、いずれも十分な確証は得られていない。一方、粒界SCCならびに粒内-粒界SCC遷移機構に関する研究はSCCの本質を検討する上で重要であるがあまり行なわれていない。

そこで、本研究では、304ステンレス鋼の塩化物SCCに関してこれまで不明であった諸因子(特に割れ形態支配因子)を明らかにし(第3章)、SCC伝ば機構に関して説得力のある根拠を得るためにバルク試料に伝ばしているSCCき裂先端を超高圧電子顕微鏡(HVEM)を用いて観察を行ない(第4章)、さらにSCC伝ば挙動を予測する上で重要な資料となる定量的SCC伝ばモデルを提出し(第5章)、同鋼のSCC機構を検討したものである。

## 第2章 実験方法

供試材は市販の SUS 304 ステンレス鋼であり、その形状は丸底ノッチを付した丸棒（5 mm  $\phi$ ，6 mm  $\phi$ ）および板材（8 × 14 × 200 mm），ならびに平滑部を有する薄板（0.1 mm t，0.16 mm t）である。試料はすべて溶体化処理をし、一部の試料はさらに鋭敏化処理を施した。

腐食媒は同鋼の代表的 SCC 促進溶液である 42% MgCl<sub>2</sub> 水溶液（143℃）を最も多く用い、比較のため、36% MgCl<sub>2</sub>（128℃），20% NaCl（100℃）および 2.5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.5 mol/l NaCl（室温）の各水溶液も用いた。さらに、水素脆化（HE）試験も行なった。

応力の負荷は SSRT（Slow Strain Rate Technique）法および繰り返し SSRT 法により行なった。

SCC き裂の HVEM 観察では丸棒および薄板を用いて SSRT 法により SCC を起こさせたのち、電解研磨、イオンミリングあるいは前者で予備研磨をして後方で仕上げ研磨をする方法により試料を薄片化し、東北大学百万ボルト電子顕微鏡（加速電圧 1000 KV）を用いて行なった。尚、イオンミリング装置の自作も行なった。

## 第3章 SSRT 法および繰り返し SSRT 法による応力腐食割れ挙動

最近、SCC の伝ばにはひずみ速度すなわちすべりの生成速度が重要な役割を演ずることが指摘され、クロスヘッド速度（CS）を規制することによりすべりの生成速度がある程度制御可能な SSRT 法が SCC 機構解明に対する有用手段として用いられているが、同法により 304 ステンレス鋼の塩化物 SCC 挙動を系統的に調べた研究は少ない。また、繰り返し SSRT 法は CS のみならず材料に負荷される応力の影響をも考慮できる利点があるが、SCC 研究に応用された例はない。本章では、両試験法を活用して新しい知見を得、同鋼の塩化物 SCC 挙動を統一的に説明したものである。

従来、同鋼の塩化物 SCC に関して不明の点が多かったのは粒界 SCC ならびに粒内-粒界 SCC 遷移挙動であるので、重点的に調べた。その結果、各種塩化物中で粒内割れと粒界割れが混在する場合、溶体化材および鋭敏化材のいずれにおいても、割れ形態は CS に依存せず、応力レベルが増大する程粒内割れの占める割合が減少し、粒界割れの割合が増大することがわかった。また、環境の腐食性が強まると粒内割れが、弱まると粒界割れがそれぞれ現われ易くなることが示された。さらに、SCC 試験後の試料を走査電子顕微鏡により詳細に観察した結果、粒界割れを起こす場合には、破面あるいは試料表面近傍においてすべり面と粒界の交差した場所に微視的腐食孔（微小き裂）が認められた。

き裂伝ば挙動と割れ形態との関係も機構を検討する上で重要と考えられるので板材を用いて調べた。その結果、粒内割れおよび粒界割れ単一き裂の伝ば速度（da/dt）はともにき裂長さ（a）の小さい範囲で a とともに増加する領域Ⅰ，ならびに a の増加に対して da/dt が一定値を示す領域Ⅱが現われた。一方、粒内割れと粒界割れが混在する単一き裂の da/dt は a，CS あるいは粒界割れの占める割合が増加する程増加することがわかった。

こうした割れ形態変化挙動ならびにき裂伝ば挙動は、活動すべり面および粒界微小き裂皮膜破壊機構に基づいて、すべり面ならびに粒界微小き裂の腐食速度、環境の腐食性、変形量、熱処理状態などを考慮することにより統一的に説明された。

#### 第4章 超高压電子顕微鏡による応力腐食割れ観察

前章では、304 ステンレス鋼の塩化物 SCC 挙動を活動すべり面および粒界微小き裂皮膜破壊機構により説明したが、序論で述べたように十分な確証はない。そこで、本章では、バルク試料中に伝ばしている粒内および粒界 SCC き裂ならびに HE き裂先端の様子を HVEM を用いて観察を行ない、SCC 伝ば機構を検討した。

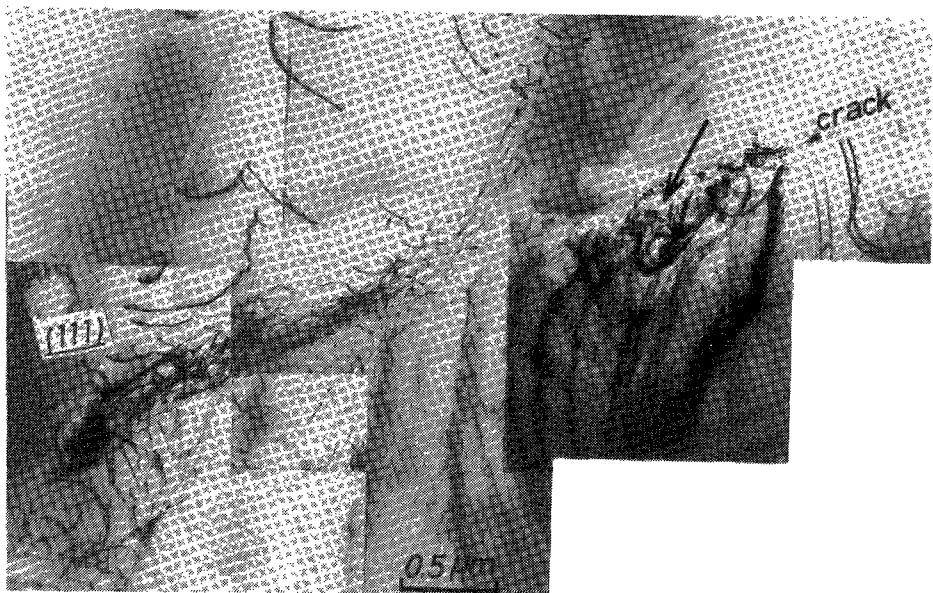


写真1. 42% MgCl<sub>2</sub> 中で得られた粒内 SCC き裂

写真1に42% MgCl<sub>2</sub>水溶液において得られた粒内 SCC き裂の観察例を示す。き裂はすべり面上に存在し、き裂近傍には小規模の塑性域が形成されている。また、制限視野電子回折によりき裂近傍組織を同定したところ、同領域はオーステナイト単相であった。このように、各種塩化物中の粒内 SCC ならびに HE き裂の HVEM 観察を行なった結果、粒内 SCC ではマルテンサイトの存在は必ずしも必要なく、主として活動すべり面の腐食溶解で進行するが、HE では常にマルテンサイトが関与し、主として  $\epsilon$ -相に沿って伝ばすることが明らかとなった。

一方、粒界 SCC 先端には、粒界近傍のすべり帯先端部分に微視的腐食孔が認められた。

以上のように、前章で示した粒内および粒界 SCC 機構は本章で行なった HVEM 観察結果からも支持された。

## 第5章 応力腐食割れ伝ばモデル

304 ステンレス鋼の塩化物 SCC は通常粒内割れであるので、粒内 SCC 伝ば挙動を予測することは工学的意義が大きい。第2章では粒内 SCC 伝ば挙動は活動すべり面皮膜破壊機構で説明され、第3章では同機構の妥当性が確かめられた。そこで、本章ではさらに、同皮膜破壊モデルを定量化したものである。

モデルの伝ば過程は、き裂先端ですべりステップ形成により皮膜が破壊され、新生面溶解を生じた後再び皮膜が再形成（再不働態化）されることが繰り返されるというものである。従って、き裂先端の新生すべりステップの溶解・再不働態化挙動ならびにすべりステップ生成速度（ $\dot{n}_s$ ）が本質となる。前者に関しては、ひずみ電極法により調べ、1つのすべりステップ生成から時間  $t$  後の新生すべりステップ溶解電流密度( $i$ )は次式で表わされた。

$$i(t) = j^0 \cdot \exp(-\beta t)$$

ここに、 $j^0$ : 新生面溶解電流密度、 $\beta$ : 電流減衰定数。さらに、 $\dot{n}_s$  を考慮し、ファラデーの法則を応用することにより、最終的に次式に示すき裂伝ば速度( $da/dt$ ) 式を導いた。

$$da/dt = 2.02 \times 10^{-6} \cdot \frac{j^0}{\beta} \cdot \dot{n}_s \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\beta}{\dot{n}_s}\right) \right\} \quad (\text{mm/min})$$

$j^0$  および  $\beta$  を上式に代入することにより、一定電位のもとでの  $da/dt - \dot{n}_s$  曲線が計算された。同曲線においては、 $da/dt$  が  $\dot{n}_s$  に依存する領域Ⅰと依存しない領域Ⅱが現われ、第3章で示した  $da/dt$  の  $a$  ならびに CS 依存性をよく説明した。同時に、両領域における  $da/dt$  計算値および測定値がよい一致を示し、同モデルの妥当性が示された。

さらに、同鋼の 42% MeCl<sub>2</sub> 中における粒内 SCC き裂伝ば挙動を予測する上で重要な資料となる電位 -  $\dot{n}_s - da/dt$  図を作製した(図1参照)。

他の材料/環境系に対しても、 $\dot{n}_s$ 、 $j^0$  および  $\beta$  を求めれば、上式を使用することにより  $da/dt$  値が計算され SCC 予測図を作ることが可能である。

## 第6章 総括

以上の結果を総括した。

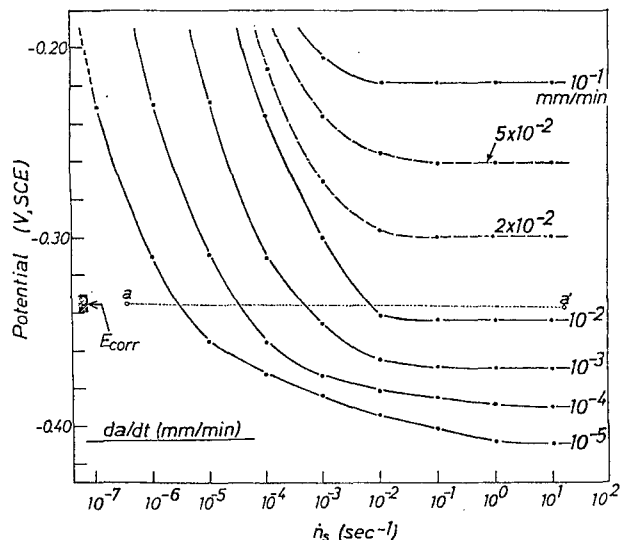


図1 電位 -  $\dot{n}_s - da/dt$  計算図

## 審査結果の要旨

304ステンレス鋼は耐食性、加工性および溶接性が優れていることから、装置材料として重用されている。しかしながら応力腐食割れ、孔食あるいはすき間腐食などの局部腐食を起こすという欠点がある。とくに応力腐食割れ事故の発生がもっとも多いので、その機構解明と対策の確立がいそがれているにもかかわらず応力腐食割れ機構に関する知見はまだ不十分である。本論文は304ステンレス鋼の塩化物水溶液中における応力腐食割れ挙動を、低ひずみ速度法および超高压電子顕微鏡観察などによって研究し、応力腐食割れ機構を明らかにしたものであって、全編6章よりなる。

第1章は序論であり、本論文の目的および関連研究について述べている。

第2章では実験方法について述べている。とくに、バルク試片中に存在する割れ先端を超高压電子顕微鏡によって観察するための試料薄片化の方法をくわしく研究し、電解研磨法とイオンミリング法の併用が実用上もっともすぐれていることを見出している。

第3章では304ステンレス鋼の塩化物中における応力腐食割れにおよぼす応力、熱処理、電位、クロスヘッド速度および腐食媒の影響をしらべ、破面観察を行った結果を述べている。また、応力腐食割れ伝ば速度を測定し、これらの測定結果を総合的に考察して、粒内割れおよび粒界割れにおいては、それぞれ活動すべり面および粒界微小き裂部の溶解、再不動態化が重要であると推定している。そのほか、割れ形態の変化は鋼の変形量および腐食性と密接な関係があることも示している。

第4章ではバルク試料内部に進展した割れ先端を超高压電子顕微鏡を用いて観察し、割れの進行について考察した結果を述べている。粒内割れの場合については、割れ径路、マルテンサイト形成の有無、水素脆化との関連性などをしらべ、割れは{111}すべり面にそって進行し、マルテンサイトの形成は必ずしも必要でないことを明らかにした。また、粒界割れの場合には粒界近傍のすべり帯先端部に形成された微視的粒界腐食孔の存在を示し、割れとの関連を考察している。

第5章ではひずみ電極法を用いて304ステンレス鋼の活性溶解・再不動態化挙動をしらべた結果について述べている。その結果にもとづき、応力腐食割れに対して皮膜破壊・再不動態化モデルを仮定して粒内割れの場合の割れ伝ば速度を数式化した。実測された値はこの式による計算値とよく一致している。

第6章は総括である。

以上要するに、本論文304ステンレス鋼の塩化物水溶液中における応力腐食割れにおいて、従来不明確であった割れの形態変化におよぼす作用因子および応力腐食割れ伝ば機構を明らかにしたものであり、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。